

10/804/103

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-264816

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>G 0 1 N 31/22  
31/00

識別記号

1 2 2

F I

G 0 1 N 31/22  
31/00

1 2 2

S  
V

審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平10-69096

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月18日

(71) 出願人 000231235

日本酸素株式会社  
東京都港区西新橋1丁目16番7号

(72) 発明者 中島 晶子

東京都港区西新橋1-16-7 日本酸素株  
式会社内

(72) 発明者 遠藤 文蒼

東京都港区西新橋1-16-7 日本酸素株  
式会社内

(72) 発明者 小関 修一

東京都港区西新橋1-16-7 日本酸素株  
式会社内

(74) 代理人 弁理士 木戸 一彦 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機金属化合物の検知剤

(57) 【要約】

【課題】 半導体製造工場等で使用されている有機金属化合物の漏洩や、除害剤の破過を確認するために用いられる検知剤を提供する。

【解決手段】 キシレノールオレンジ及び塩化銅(II)の少なくともいずれか一方を変色成分とする検知剤である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 キシレノールオレンジ及び塩化銅(II)の少なくともいずれか一方を変色成分とすることを特徴とする有機金属化合物の検知剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機金属化合物の検知剤に関し、詳しくは、半導体製造工場等で使用されている有機金属化合物の漏洩の検知や、除害剤の破過の検知、あるいは、除害装置の運転状況の確認等を行うた

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】有機金属化合物は、悪臭や燃焼性だけでなく、毒性も有しているため、装置等からの漏洩の有無や排ガスの除害処理の状況等を確認する必要がある。有機金属化合物の検知方法として、例えば、除害処理後の排ガスを硝酸等の水溶液中にバブリングさせて排ガス中の金属分を水溶液中に捕捉し、この金属分の濃度をプラズマ発光分光分析計(ICP)で定量する方法が一般的に行われている。この方法は、有機金属化合物の濃度を正確に測定することができるが、ICP分析は、非常に手間と時間を要するという問題がある。

【0003】一方、各種有害ガスの有無を簡便に検知する一手段として、特定のガスに接触すると変色する検知剤が使用されてきている。例えば、特許第2596804号公報や同第2596815号公報、同第2596816号公報等には、第二銅塩と金塩との混合物を変色成分とし、シラン、アルシン、ホスフィン等の揮発性無機水素化合物、あるいは、テトラメチル錫等の金属アルキル化合物、あるいは、一酸化炭素や金属カルボニル化合物に接触すると、レモン色から紫色乃至黒色に変色する検知剤が記載されている。

【0004】本発明は、混合物ではなく、単一の成分で金属アルキル化合物や金属アルコキシドのような有機金属化合物を検知することができ、変色の確認も容易に行える検知剤を提供することを目的としている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の有機金属化合物の検知剤は、キシレノールオレンジ及び塩化銅(II)の少なくともいずれか一方を変色成分とすることを特徴としている。

【0006】本発明において除害対象となる前記有機金属化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリメチルガリウム、トリエチルガリウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、トリメチルインジウム、トリエチルインジウム、テトラメチル錫、テトラエチル錫、ターシャリーブチルホスフィン、トリメチル

アルシン、トリエチルアルシン、ターシャリーブチルアルシン等の金属アルキル化合物や、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリメトキシホスフィン、トリエトキシホスフィン、トリメトキシアルシン、トリエトキシアルシン、ペンタエトキシタンタル等の金属アルコキシドを挙げることができる。

【0007】検知剤の変色成分となるキシレノールオレンジ及び塩化銅(II)は、通常は、いずれか一方を単独で使用する。前記キシレノールオレンジ( $C_{30}H_{32}N_2O_{13}S$ ; 3, 3'-ビス[N, N'-ジ(カルボキシメチル)アミノメチル]-o-クレーゾールスルホンフタレイン)は、キレート滴定における金属イオンの定量の際の終点指示薬として利用されているものであって、pH6以下で黄色、それ以上で赤紫色の水溶液となり、酸性で、金属イオンとキレート化合物を生成すると赤色となる。一方の塩化銅(II)( $CuCl_2$ )は、黄土色の結晶であって、有機金属化合物に接触すると灰色に変色する。

【0008】上述のキシレノールオレンジや塩化銅(II)を有機金属化合物の検知剤として使用する際には、粉末のまま、あるいは適当な形状に成形してそのまま用いることもできるが、適宜な担体に担持させて使用することが好ましい。担体としては、シリカゲル、アルミナ、珪藻土等、様々なものを使用することができるが、無色乃至白色のものが好ましく、中でも、一般に乾燥剤(吸湿剤)として広く流通しているシリカゲルが最適である。

【0009】キシレノールオレンジや塩化銅(II)を担体に担持させる手順は任意であり、例えば、これらを水やアルコール等の溶媒に溶解し、これに担体を浸漬するなどの従来から行われている方法で行うことができる。

【0010】ガス中の有機金属化合物の検知を行う際には、従来のこの種の検知剤と同様に、少なくとも一部が透明な筒体(カラム)内に前記検知剤を充填し、このカラム内に適当な流速で検知対象ガス、例えば除害処理後の排ガスを流通させればよい。

## 【0011】

## 【実施例】実施例1

市販のキシレノールオレンジ0.4gを水40mlに溶解し、シリカゲル(富士シリシア製キャリアクト100)40gに浸した後、真空乾燥して黄色の検知剤を得た。この検知剤を内径4.3mmのガラス製カラムに充填し、カラム内を窒素ガスでバージした後、以下に示す有機金属化合物をそれぞれ30ppm含有する窒素ガスを空塔速度5m/secで導入し、変色状況を観察した。その結果を以下に示す。

## 【0012】

3

4

有機金属化合物	変色状況	変色時間
トリメチルインジウム	黄→紫	5分
ターシャリーブチルアルシン	黄→紫	5分
テトラメトキシシラン	黄→紫	5分

## 【0013】実施例2

担体としてのアルミナに塩化銅(II)を重量比で25%担持させて黄土色の検知剤を得た。この検知剤を使用し\*

\*て実施例1と同様の操作を行い、変色状況を観察した。その結果を以下に示す。

## 【0014】

有機金属化合物	変色状況	変色時間
トリメチルインジウム	黄土→灰	5分
ターシャリーブチルアルシン	黄土→灰	5分
テトラメトキシシラン	黄土→灰	5分

## 【0015】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の有機金属化合物の検知剤によれば、微量の有機金属化合物を确实※

※に検知することができ、除害処理の状況、例えば除害剤の破過を簡便に確認できる。

PAT-NO: JP411264816A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11264816 A  
TITLE: DETECTING AGENT FOR ORGANOMETALLIC COMPOUND  
PUBN-DATE: September 28, 1999  
INVENTOR-INFORMATION: NAKAJIMA, AKIKO; ENDOU, FUMIYOSHI; KOSEKI, SHUICHI  
ASSIGNEE-INFORMATION: NIPPON SANSO KK  
APPL-NO: JP10069096  
APPL-DATE: March 18, 1998  
INT-CL (IPC): G01N031/22, G01N031/00  
ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a detecting agent which can detect an organometallic compound such as a metal alkyl compound, a metal alkoxide or the like as a single component, by using at least one out of Xylenol Orange and copper (II) chloride as a discoloring component.

SOLUTION: One out of Xylenol Orange and copper (II) chloride as discoloring components for the detecting agent is normally used singly. The Xylenol Orange displays yellow at a pH of 6 or lower, it becomes an aqueous solution in purplish red at a pH of 6 or higher, it is acid, and it becomes red when it generates a chelate compound with metal ions. On the other hand, the copper (II) chloride is a crystal in ocher, and it is discolored to be gray when it comes into contact with an organometallic compound. When both are used as the detecting agent, they can be used as they are as a powder or they can be used so as to be molded to be a proper shape. It is preferable that both are dissolved in a solvent such as water, alcohol or the like, and that they are immersed in a carrier so as to be carried. As the carrier, silica gel, alumina and the like are enumerated, it is preferably colorless or white, and the silica gel is most suitable.

---

#### FULL CONTENTS

---

##### [Claim(s)]

[Claim 1] The detection agent of the organometallic compound characterized by the thing of Xylenol Orange and a copper(II) chloride for which either is used as a discoloration component at least.

---

##### [Detailed Description of the Invention]

###### [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the detection agent used in order to perform the identification of detection of disclosure of the organometallic compound currently used in the semiconductor mill etc., detection of the breakthrough of a damage elimination agent, or the operation situation of damage elimination equipment etc. in detail about the detection agent of an organometallic compound.

###### [0002]

[Description of the Prior Art] Since the organometallic compound has an offensive odor or not only combustion quality but toxicity, it needs to check the existence of the disclosure from equipment etc., the situation of damage elimination treatment of exhaust gas, etc. As the detection method of an organometallic compound, bubbling of the exhaust gas after damage elimination treatment is carried out into aqueous solutions, such as nitric acid, a part for the metal in exhaust gas is caught in an aqueous solution, for example, and, generally the method of making concentration for this metal a fixed quantity with plasma emission spectrophotometer (ICP) is performed. Although this method can measure the concentration of an organometallic compound correctly, ICP analysis has the problem of requiring time and effort and time dramatically.

[0003] On the other hand, it is considered as a way stage which detects the existence of various harmful gas simple, and the detection agent which will be discolored if specific gas is contacted has been used. For example, the patent No. 2596804 gazette, a 2596815 gazette, and a 2596816 gazette, Use the mixture of cupric salt and gold salt as a discoloration component, and Volatile inorganic matter hydride, such as Silang, arsine, and phosphine, Or if metal alkyl compounds, such as tetramethyl tin, or a carbon monoxide metallurgy group carbonyl compound is contacted, the detection agent discolored purple or black from lemon is indicated.

[0004] This invention can detect an organometallic compound like metal alkyl compound metallurgy group alkoxide not of a mixture but of a single component, and also aims the identification of discoloration at offering the detection agent which can be performed easily.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the detection agent of the organometallic compound of this invention is characterized by the thing of Xylenol Orange and a copper(II) chloride for which either is used as a discoloration component at least.

[0006] As said organometallic compound which serves as a candidate for damage elimination in this invention Trimethylaluminum, triethylaluminum, trimethylgallium, triethylgallium, dimethyl zinc, diethylzinc, trimethylindium, triethylindium, tetramethyl tin, tetraethyl tin, tertiary butyl phosphine, trimethyl arsine, Metal alkyl compounds, such as triethyl arsine and tertiary butyl arsine, Metal alkoxide, such as tetramethoxy silane, tetra-ethoxy silane, trimethoxy phosphine, bird ethoxy phosphine, trimethoxy arsine, bird ethoxy arsine, and a pentaethoxy tantalum, can be mentioned.

[0007] Xylenol Orange and the copper(II) chloride used as the discoloration component of a detection agent usually use either independently. [ said Xylenol Orange (C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>13</sub>S<sub>3</sub> and 3'-screw [N and N'-JI (carboxymethyl) aminomethyl]-o-cresol sulfone phthalein) ] It is used as an end point indicator in a fixed quantity of the cases of the metal ion in chelatometric titration, it becomes yellow or less by pH six, and becomes the aqueous solution of a purplish red color by more than it, and it will become red if a metal ion and chelate compound are generated with acidity. One copper(II) chloride (CuCl<sub>2</sub>) is an ocherous crystal, and if it contacts an organometallic compound, it will be colored gray.

[0008] When using above-mentioned Xylenol Orange and an above-mentioned copper(II) chloride as a detection agent of an organometallic compound, it can fabricate in suitable form with powder, and can also use as it is, but it is desirable to use it, making a proper carrier support. Although various things, such as a silica gel, alumina, and diatomaceous earth, can be used as a carrier, a colorless or white thing is desirable and the silica gel which is generally circulating widely as a desiccating agent (moisture-absorption agent) especially is the optimal.

[0009] The procedure of making a carrier supporting Xylenol Orange and a copper(II) chloride is arbitrary, for example, can dissolve these in solvents, such as water and an alcohol, and can perform them by the method currently performed from the former of a carrier being immersed in this.

[0010] What is necessary is to fill up at least a part with said detection agent in a transparent cylinder (column), and just to circulate detection target gas, for example, the exhaust gas after damage elimination treatment, by the rate of flow suitable in this column like this conventional kind of detection agent, when detecting the organometallic compound in gas.

[0011]

[Example] After dissolving Xylenol Orange 0.4g of work-example 1 marketing in 40ml of water and dipping in a silica gel (carry act 100 made from Fuji SHIRISHIA) 40g, suction drying was carried out and the yellow detection agent was obtained. After filling up glass columns with an inside diameter of 43mm with this detection agent and purging the inside of a column with nitrogen gas, the nitrogen gas which contains 30 ppm of organometallic compounds shown below, respectively was introduced with the superficial velocity of 5m/sec, and the discoloration situation was observed. The result is shown below.

[0012]

[0013] Alumina as work-example 2 carrier was made to support a copper(II) chloride with a bulk density 25%, and the ocherous detection agent was obtained. The same operation as a work example 1 was performed using this detection agent, and the discoloration situation was observed. The result is shown below.

[0014]

[0015]

[Effect of the Invention] As explained above, according to the detection agent of the organometallic compound of this invention, a little organometallic compounds can be detected certainly and the situation of damage elimination treatment, for example, the breakthrough of a damage elimination agent, can be checked simple.

---